

ポジ型レジスト組成物

BACKGROUND OF THE INVENTION

本発明は、ポジ型レジスト組成物、さらに詳しくは、波長200nm以下の活性光、特にArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、かつ高解像性で、レジストパターンの断面形状、耐ドライエッチング性及び基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができ、しかもラインエッジラフネスが改善された化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

これまで化学増幅型レジストの基材樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー光(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやこれの水酸基を酸解離性の溶解抑制基で置換したものが用いられてきた。

しかしながら、今日では、半導体素子の微細化はますます進み、ArFエキシマレーザー光(193nm)を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

ArFエキシマレーザー光(193nm)を用いるプロセスでは、ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン核を有する樹脂は、この光に対して透明性が不十分であるという欠点を有している。このような欠点を克服するために、これまでベンゼン核を有さず、かつ耐ドライエッチング性に優れる樹脂として、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有する樹脂(以下単に「アクリル酸エステル樹脂」と称す)が多数提案されている(日本特許第2881969号、特開平5-346668号、特開平7-234511号、特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号、特開平10-319595号、特開平11-12326号など)。

これらのアクリル酸エステル樹脂を用いたポジ型レジスト組成物は、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液である標準現像液で現像可能であり、ArFエキシマレーザー光に対する透明性、耐ドライエッチング性及び基板に対する密着性において、ある程度満足すべき結果が得られている。

しかしながら、現在の半導体素子分野においては、さらに超微細のパターンが

要求され、150nm以下や100nm付近の解像度が必要とされるようになってきたが、このような要求に対しては、もはや上記の効果では不十分となっている。

このような高解像性のレジストパターンを良好な形状で得るためには、レジスト膜厚の薄膜化（従来の膜厚：約500nm、現在の要望される膜厚：300～400nm）及び基材樹脂中における酸解離性の溶解抑制基含有アクリルエステル単位部分（例えば2-メチルアダマンチルメタクリレート単位）の増大などが必要である。

しかしながら、薄膜化が進めばドライエッチング時の膜減りが従来の膜厚のものに比べ相対的に大きくなるので、耐ドライエッチング性をさらに向上させる必要があるし、酸解離性の溶解抑制基含有アクリルエステル単位部分を増大させると疎水性が大きくなるため、基板との密着性が劣化するという問題が生じる。レジストパターンのサイズが微細になると良好な形状のレジストパターン形成も困難になる。

このため、解像性の向上に伴い、耐ドライエッチング性及び基板との密着性をより向上させると共に、良好なレジストパターン形状を得ることが要求されるようになった。このような要求を満たすために、ラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつ（メタ）アクリル酸単位と、酸分解性基又はカルボキシル基をもつ橋かけ多環式炭化水素基をもつ（メタ）アクリル酸単位及び（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸アルキル単位から構成され、質量平均分子量が2000～200000である共重合体を含む化学増幅型レジスト組成物が提案された（特開2000-26446号）。

最近に至り、ArFレジストのように、ターゲットの半導体デザインルールがいっそう微細なものについては、前記の要求事項の外にラインエッジラフネス（LER）、すなわちラインの外縁に不均一な凹凸が形成され、精度がそこなわれる現象や、エッチング時における微小な表面荒れに起因する障害を防止することが重要な問題として採り上げるようになってきたが、この点については、まだ解決されていない。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善された良好な形状のレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、ArF用化学増幅型レジストについて種々研究を重ねた結果、酸発生剤と併用する、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分として、ラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位と、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシル基で置換された直鎖状アルキル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位とを含む共重合体を用いることにより、耐ドライエッチング性、基板との密着性及びラインエッジラフネスを著しく改善しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

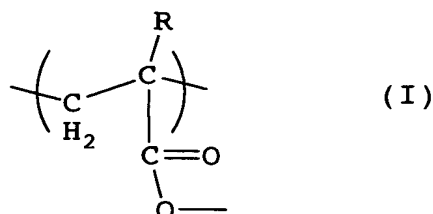
すなわち、本発明は、(A)酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分及び(C)有機溶剤を含むポジ型レジスト組成物において、(A)成分として、主鎖を構成するモノマー単位が(a1)溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位、(a2)アクリル酸又はメタクリル酸とラクトン環含有橋かけ型飽和多環式アルコールとのエステルから誘導されるモノマー単位及び(a3)アクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシル基で置換された直鎖状アルコールとのエステルから誘導されるモノマー単位から構成された共重合体を用いたことを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明組成物において樹脂成分(A)としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂であることが必要である。このような樹脂としては、例えば溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導されるモノマー単位を主鎖に有し、エステル基が酸により解離される重合体又は

共重合体を挙げる事ができる。

ここで、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導されるモノマー単位を主鎖に有する重合体又は共重合体とは、一般式



(式中のRは水素原子又はメチル基である)

で表わされるモノマー単位からなる主鎖を有する重合体又は共重合体である。

そして、このものは併用される酸発生剤成分(B)が放射線的作用を受けて発生する酸によりアルカリに対する溶解性が増大するという性質を有することが必要であり、このような性質は、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導されるモノマー単位中のカルボキシル基の水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護し、アルカリ不溶性とすることによって付与される。このようなモノマー単位をもつ重合体又は共重合体は、酸発生剤成分(B)から発生する酸的作用により、溶解抑制基が脱離し、アルカリ可溶性に変わる結果、レジスト層の露光部はアルカリ可溶性となるが、未露光部はアルカリ不溶性のまま残り、ポジ型のレジストパターンが形成される。

この溶解抑制基としては、これまでの化学増幅型ポジ型レジストにおいて知られている溶解抑制基の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

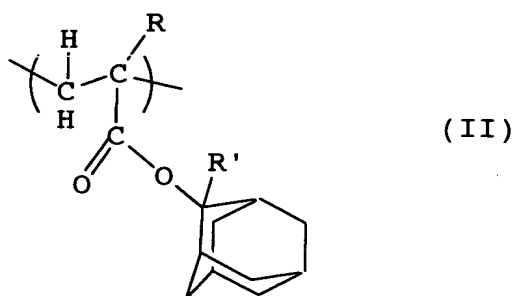
そのような溶解抑制基としては、例えば第三級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状エーテル基、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基のようなアルコキシアルキル基、γ-ブチロラク톤のα炭素原子又はβ炭素原子の水素原子を除いた基のようなラクトン残基などが挙げられるが、特に第三級アルキル基が好ましい。

この第三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐状アルキル基や2-ヒドロキシ-3-ピナノンの水酸基から水素原子を除いた基、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシ

クロヘキシル基などの環状第三級アルキル基を挙げることができる。これらの溶解抑制基として異なる2種以上の基を(A)成分中に有していてもよい。

この環状第三級アルキル基は、アクリル酸エステルのエステル部分と結合する炭化水素基が単環式又は多環式の飽和炭化水素基であるが、これらの中でも2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基のような2-低級アルキルアダマンチル基が耐ドライエッチング性に優れ、高解像性のレジストパターンを与えるので好ましい。

2-(低級アルキル)アダマンチル基を有するアクリル酸エステル単位は、一般式

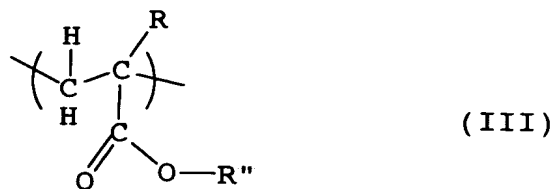


(式中のRは前記と同じ意味をもち、R'は炭素原子数1ないし4の低級アルキル基である)

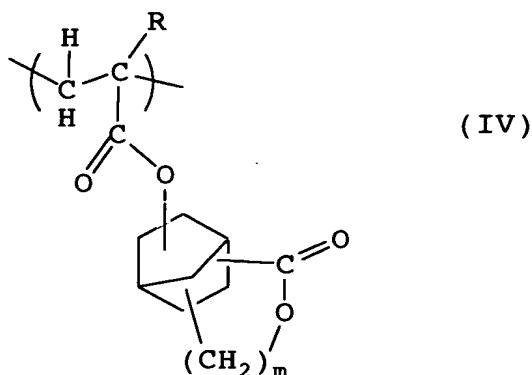
で表わすことができ、この中のR'の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基を挙げることができ、特に好ましいのはメチル基である。

本発明においては、樹脂成分がラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつエステル部分を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導されたモノマー単位と、ヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基で置換された直鎖状アルキル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された単位を含むことが必要である。

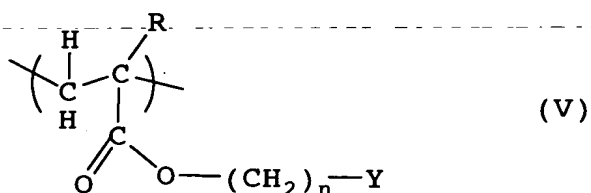
すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分(A)としては、例えば(a1)一般式



(式中の R は前記と同じ意味をもち、R'' は溶解抑制基である)
で表わされるモノマー単位、(a 2) 一般式



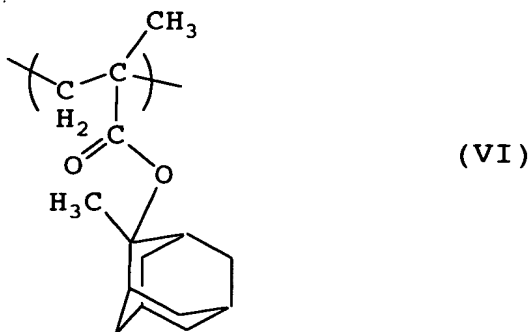
(式中の R は前記と同じ意味をもち、m は 0 又は 1 である)
で表わされるモノマー単位及び (a 3) 一般式



(式中の R は前記と同じ意味をもち、Y はヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基、n は 2 ~ 18 の整数である)

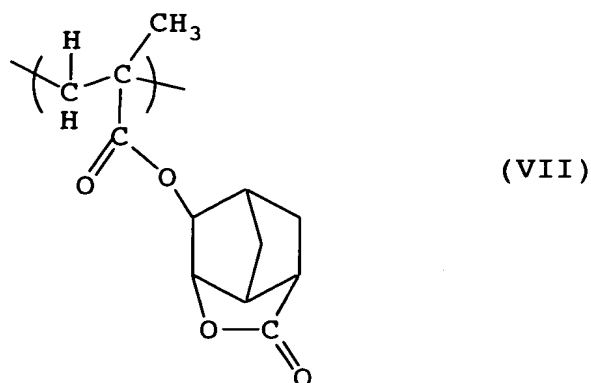
で表わされるモノマー単位を含む共重合体が用いられる。

前記一般式 (III) で表わされるモノマー単位 (a 1) としては、例えば

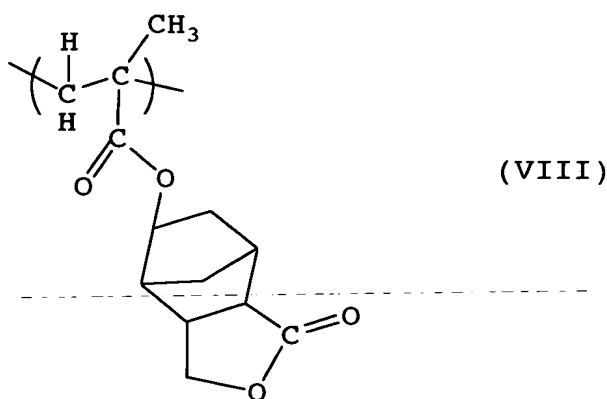


で表わされる単位が好ましい。

前記一般式 (IV) で表わされるモノマー単位 (a 2) としては、例えば m が 0 である場合の式



で表わされる単位、あるいは m が 1 である場合の式、



で表わされる単位が好ましい。

前記一般式 (V) で表わされるモノマー単位 (a 3) としては、n が 2 ～ 18 であり、 $-(CH_2)_n-$ が直鎖状のアルキレン基であることが好ましい。直鎖状であることがLER (line edge roughness) の改善に寄与するものと思われる。

このようなモノマー単位 (a 3) における $-(CH_2)_n-Y$ の具体例としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-アセチルエチル基などが挙げられる。なお、本発明における樹脂成分 (A) の質量平均分子量は 5000 ～ 20000、好ましくは 8000 ～ 15000 の範囲である。

このモノマー単位 (a 2) は樹脂成分 (A) 中に少なくとも 10 モル% 含まれるのが好ましい。本発明においては、特に一般式 (II) で表わされるモノマー単

位 (a1) 40~80モル%、好ましくは50~75モル%と、一般式(IV)で表わされるモノマー単位(a2) 10~40モル%、好ましくは20~35モル%と、一般式(V)で表わされるモノマー単位(a3) 5~20モル%、好ましくは7~15モル%とからなる共重合体が、高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善されたレジストパターンを与えるので、好適である。

一般式(II)と(IV)で表わされるモノマー単位の合計を50モル%以上、好ましくは80~90モル%の範囲とすることにより、形成されたレジスト膜の表面荒れを低減するという効果もある。

本発明組成物においては、この樹脂成分(A)として、前記の各モノマー単位を形成するモノマーに、これまで化学増幅型のポジ型レジストとして公知の耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのアルカリ可溶性とするためのエチレン性二重結合を有するカルボン酸、アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーなどを必要に応じ、適宜組み合わせ、共重合させて用いることができる。

上記のアクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸1-アダマンチル、アクリル酸2-アダマンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、アクリル酸ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸とテルピネオールとのエステル、アクリル酸と3-ブロモアセトンとのエステルなどのカルボキシル基の水酸基を耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性置換基で保護したアクリル酸エステルなどが挙げられる。メタクリル酸誘導体としては、これらのアクリル酸誘導体に対応するメタクリル酸の誘導体を挙げることができる。

エチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーの例としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、

05993627-112704

アクリル酸オクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸アルキルエステル及び対応するメタクリル酸アルキルエステルなどを挙げることができる。

樹脂成分 (A) は、相当するアクリル酸エステルモノマーをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合により容易に製造することができる。

一方、本発明組成物における露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。この酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4 - メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4 - メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4 - tert - ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩、なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

この酸発生剤成分 (B) は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、樹脂成分 (A) 100 質量部に対し、0.5 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲で選ばれる。この配合量が 0.5 質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30 質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

本発明組成物は、前記の樹脂成分 (A) 及び酸発生剤成分 (B) を有機溶剤 (C) に溶解させて溶液として用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを 1 種又は 2 種以

上適宜選択して用いることができる。

このような有機溶剤（C）の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

本発明組成物においては、この有機溶剤として、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び/又は乳酸エチルと γ -ブチロラクトンとの混合溶剤を用いるのが有利である。この場合の混合割合としては、前者と後者の質量比が70：30ないし95：5の範囲になるように選ばれる。

本発明組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、必要に応じて第二級低級脂肪族アミンや第三級低級脂肪族アミンを含有させることができる。この第二級や第三級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで用いてもよい。これらのアミンは、樹脂成分（A）に対して、通常0.01～0.2質量%の範囲で用いられる。

本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパター

ン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

本発明組成物は、特にArFエキシマレーザー光に有用であるが、それより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

本発明組成物は、化学増幅型であって、波長200nm以下の活性光、特にArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、かつ高解像性を有すると共に、良好なレジストパターン形状と改善されたラインエッジラフネスをもち、耐ドライエッチング性及び基板との密着性に優れたレジストパターンを与える。したがって、ArFエキシマレーザー光を光源とする化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

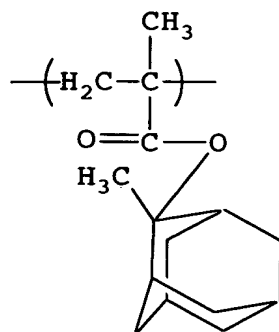
次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。各例中のラインエッジラフネス値及び耐ドライエッチング性は次の方法により測定したものである。

（1）ラインエッジラフネス値；測長SEM（日立製作所製，S-9220型）により、試料のレジストパターンの線幅を32箇所について測定し、その結果から標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）を算出した。この 3σ が小さい程、ラフネスが小さく均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

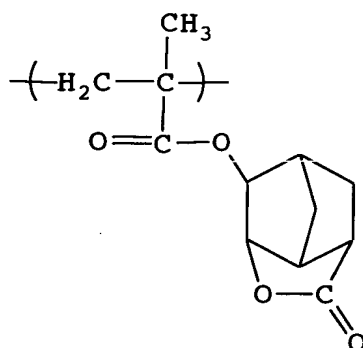
（2）耐ドライエッチング性；テトラフルオロメタン（CF₄）、トリフルオロメタン（CHF₃）及びヘリウムの混合ガス（流量比30：30：100）をエッチングガスとして用い、エッチング装置（東京応化工業社製，OAPM-2400型）により処理したときの膜減り量を測定し、評価した。

実施例 1

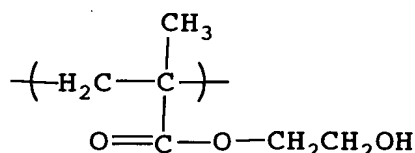
（i）式



で表わされるモノマー単位 60 モル%、(ii) 式



で表わされるモノマー単位 30 モル%及び (iii) 式



で表わされるモノマー単位 10 モル%からなる、質量平均分子量 10,000 の共重合体 [(A)成分] 100 質量部と、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート [(B)成分] 0.2 質量部と、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.0 質量部と、トリエタノールアミン 0.2 質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテル 800 質量部に溶解してポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

このレジスト溶液をスピンナーを用いて、膜厚 82 nm の有機反射防止膜を設けた (シプレー社製, AR-19 を使用した) シリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で 140°C (pre-baking) で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 360 nm のレジスト層を形成した。次いで、ArF 露光装置 (ニコン社製, NSR-S302A 型, NA=0.6) により、ArF エキシマレーザー光 (193 nm) をパターン状に照射したのち、130°C、90 秒間加熱 (PEB) 処理

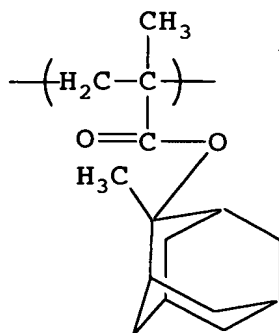
し、次いで2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像したのち、30秒間水洗して乾燥した。

このような操作で形成されたレジストパターンの限界解像度は120nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成された。その際の露光時間(感度)を mJ/cm^2 (エネルギー密度)単位で測定したところ、 $17.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、上記120nmのラインアンドスペースのパターン形状は垂直性に優れており良好なレジストパターンが得られた。

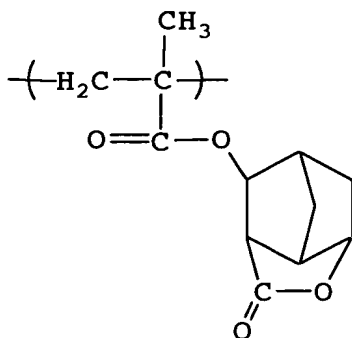
このレジストパターンについては膜剥がれは認められず、良好な密着性を示した。130nmのラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は $0.6\mu\text{m}$ であった。膜減り量を求めたところ、144nmであり、ラインエッジラフネス量は8.5であった。

実施例 2

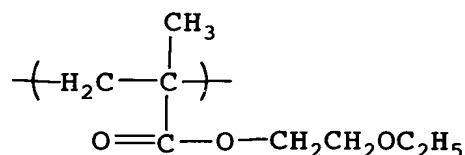
実施例 1 における (A) 成分の共重合体を、(iv) 式



で表わされるモノマー単位 65 モル%、(v) 式



で表わされるモノマー単位 25 モル% 及び (vi) 式

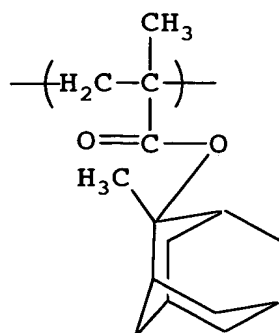


で表わされるモノマー単位 10 モル% からなり、質量平均分子量 10,000 の共重合体に置き換えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。次いで、このレジスト溶液を用い、実施例 1 と同様にしてレジストパターンを形成させた。

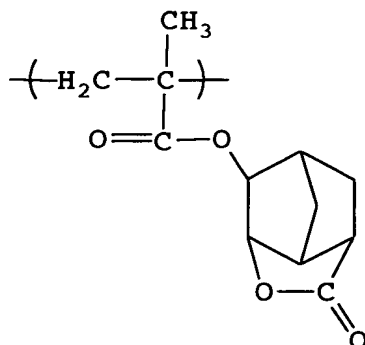
このようにして得たレジストパターンについては、実施例 1 と同様に 120 nm のラインアンドスペースパターンは垂直性に優れた良好な断面形状で形成され、感度は 16 mJ/cm² であり、膜剥がれは認められず、良好な密着性を示した。130 nm のラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は 0.6 μm、膜減り量は 148 nm、ラインエッジラフネス量は 7.1 であった。

比較例 1

実施例 1 における (A) 成分の共重合体を、式



で表わされるモノマー単位 60 モル% 及び式



で表わされるモノマー単位 40 モル% からなる、質量平均分子量 14,000 の共重合体に置き換えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物

の溶液を調製した。次いで、このレジスト溶液を用い、実施例 1 と同様にしてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、 130 nm のラインアンドスペースパターンがT字状の断面形状で形成され、感度は $18\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。膜剥がれはなく、密着性は良好であった。 130 nm のラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、膜減り量は 139 nm 、ラインエッジラフネス量は 18.2 であった。

比較例 2

(A) 成分として、実施例 1 における (i) モノマー単位 $60\text{ mol}\%$ 、(ii) モノマー単位 $30\text{ mol}\%$ 及びメタクリル酸単位 $10\text{ mol}\%$ からなる、質量平均分子量 $10,000$ の共重合体を用い、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、これを用いてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、 120 nm のラインアンドスペースパターンが矩形断面で形成され、感度は $21\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。膜剥がれはなく、密着性は良好であった。 130 nm のラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、膜減り量は 140 nm 、ラインエッジラフネス量は 10.6 であった。

比較例 3

比較例 2 における (A) 成分のメタクリル酸単位が、メタクリル酸エチル単位に置き換えられた、質量平均分子量 $10,000$ の共重合体を (A) 成分に用い、比較例 2 と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、これを用いてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、 120 nm のラインアンドスペースパターンが矩断面形状で形成され、感度は $18\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。膜剥がれはなく、密着性は良好であった。 130 nm のラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、膜減り量は 142 nm 、ラインエッジラフネス量は 10.0 であった。

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A chemical-amplification positive-working photoresist composition which comprises, as a uniform solution in an organic solvent:

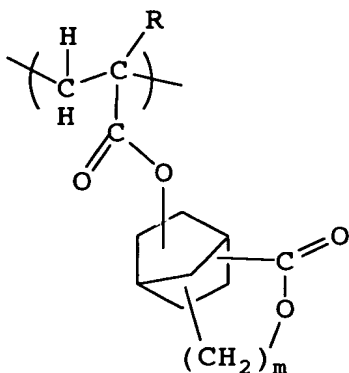
(A) a resinous compound capable of being imparted with increased solubility in an aqueous alkaline solution by interacting with an acid;

(B) an acid-generating compound capable of generating an acid by irradiation with a radiation; and

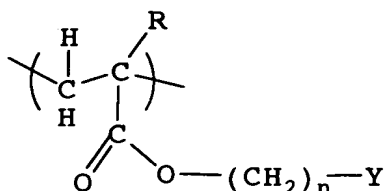
(C) an organic solvent,

wherein the resinous compound as the component (A) is a copolymer consisting of the monomeric units to constitute the main chain structure thereof comprising (a1) acrylic or methacrylic acid ester units having a solubility-reducing group, (a2) monomeric units of an ester compound between acrylic or methacrylic acid and a lactone ring-containing bridged polycyclic saturated alcohol and (a3) monomeric units of an ester compound between acrylic or methacrylic acid and a straight-chain alcohol substituted by a hydroxyl group, alkoxy group or acyl group.

2. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 1, wherein the resinous compound as the component (A) is a copolymer comprising (a1) acrylic or methacrylic acid ester units having a solubility-reducing group, (a2) monomeric units represented by the general formula:

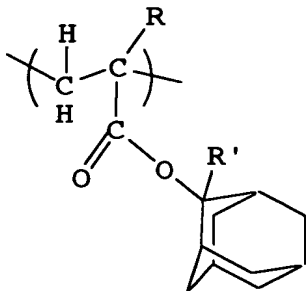


in which R is a hydrogen atom or a methyl group and m is 0 or 1, and (a3) monomeric units represented by the general formula:



in which R has the same meaning as defined above, Y is a hydroxyl group, an alkoxy group or an acyl group, and n is an integer of 2 to 18.

3. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 2, wherein (a1) the acrylic or methacrylic acid ester unit having a solubility-reducing group in the resinous compound as the component (A) is a unit represented by the general formula:

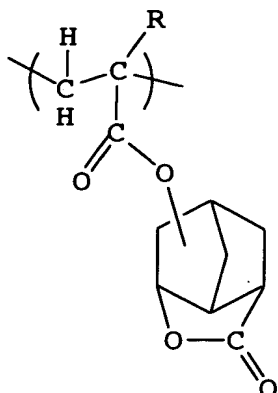


in which R is a hydrogen atom or a methyl group and R' is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms.

4. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 1, wherein the resinous compound as the component (A) is a copolymer consisting of from 40 to 80% by moles of the monomeric units (a1), from 10 to 40% by moles of the monomeric units (a2) and from 5 to 20% by moles of the monomeric units (a3).

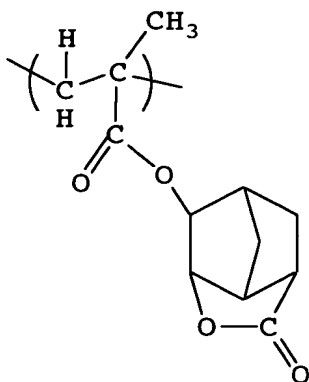
5. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 2, wherein the monomeric unit

(a2) is a unit represented by the general formula:

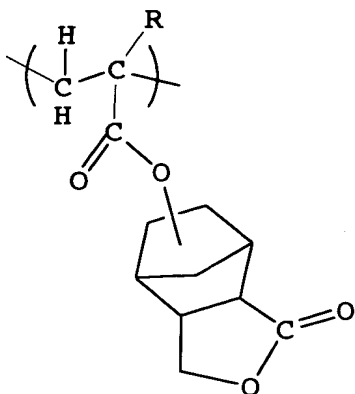


in which R is a hydrogen atom or a methyl group.

6. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 5, wherein the monomeric unit (a2) is a unit expressed by the formula:



7. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 2, wherein the monomeric unit (a2) in the resinous compound as the component (A) is a unit represented by the general formula:



in which R is a hydrogen atom or a methyl group.

8. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 1, wherein the acid-generating compound as the component (B) is an onium salt compound of which the anionic counterpart is a fluorinated alkylsulfonic acid ion.

9. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 1, which further comprises from 0.01 to 0.2 part by weight of a secondary aliphatic amine compound or a tertiary aliphatic amine compound per 100 parts by weight of the resinous compound as the component (A).

10. The chemical-amplification positive-working photoresist composition according to claim 1, wherein the organic solvent is a solvent mixture consisting of propyleneglycol monomethyl ether acetate, ethyl lactate or a combination thereof and γ -butyrolactone.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善された良好な形状のレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

(A) 酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分及び(C) 有機溶剤を含むポジ型レジスト組成物において、(A) 成分として、主鎖を構成するモノマー単位が溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位、アクリル酸又はメタクリル酸とラクトン環含有橋かけ型飽和多環式アルコールとのエステルから誘導されるモノマー単位及びアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシル基で置換された直鎖状アルコールとのエステルから誘導されるモノマー単位から構成された共重合体を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物とする。

09993627 . 112701